

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-185275

(43)Date of publication of application : 25.07.1995

(51)Int.Cl.

B01D 71/02

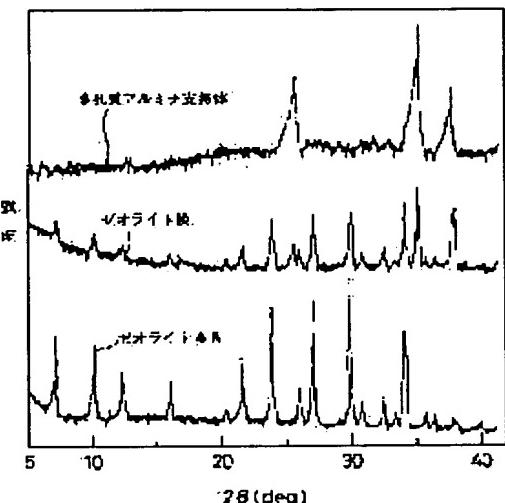
(21)Application number : 05-331141

(71)Applicant : MITSUI ENG &amp; SHIPBUILD CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1993

(72)Inventor : OKAMOTO KENICHI  
KITA HIDETOSHI**(54) LIQUID MIXTURE SEPARATION MEMBRANE****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a liquid mixture separation membrane for pervaporation capable of separating water from a liquid mixture in an extremely efficient manner and also excellent in transmission stability.  
**CONSTITUTION:** A liquid mixture separation membrane is composed of a A-type zeolite membrane precipitated on a porous support and shows markedly high water permselectivity by the molecular sieve capacity of zeolite. In the separation of a liquid mixture according to a pervaporation method, the practical liquid mixture separation membrane enhanced in separation efficiency, excellent in transmission stability and good in chemical stability and handling properties is provided. Stable and efficient separation can be performed even with respect to a water-ethanol mixed liquid hardly separated by a conventional separation membrane. This separation membrane is also effective in a vapor permeation method in the same way as a pervaporation method.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-185275

(43)公開日 平成7年(1995)7月25日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
B 0 1 D 71/02

識別記号  
9153-4D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全12頁)

(21)出願番号 特願平5-331141

(22)出願日 平成5年(1993)12月27日

(71)出願人 000005902  
三井造船株式会社  
東京都中央区築地5丁目6番4号  
(72)発明者 岡本 健一  
山口県宇部市南小羽山町2-11-9  
(72)発明者 喜多 英敏  
山口県宇部市東小羽山町2-6-5  
(74)代理人 弁理士 重野 剛

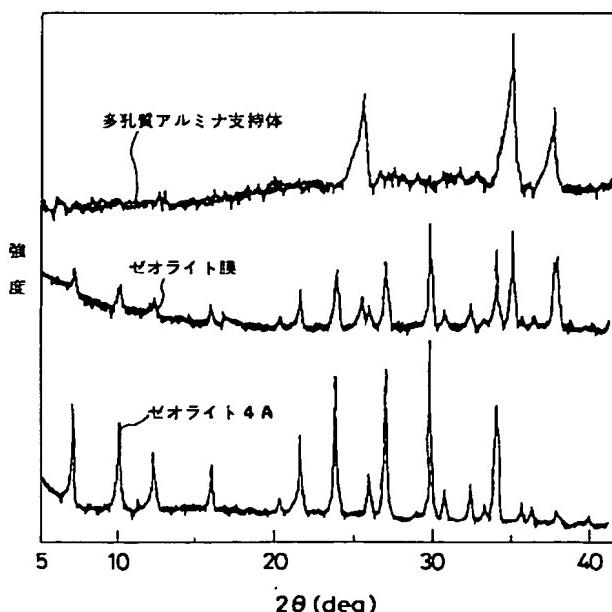
(54)【発明の名称】 液体混合物分離膜

(57)【要約】

【目的】 液体混合物から水を極めて効率的に分離することができ、しかも、透過安定性にも優れたバーベーパレーション用液体混合物分離膜を提供する。

【構成】 多孔質支持体上に析出させたA型ゼオライト膜よりなる液体混合物分離膜。

【効果】 ゼオライトの分子ふるい能により、著しく高い水選択透過性を示す。バーベーパレーション法による液体混合物の分離において、分離効率が高く、透過安定性にも優れ、しかも、化学的安定性、取り扱い性も良好で実用的な液体混合物分離膜が提供される。従来の分離膜では分離が困難であった水-エタノール混合液等についても安定かつ効率的な分離を行うことができる。バーベーミエーション法においてもバーベーパレーション法と同様有効である。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質支持体上に析出させたA型ゼオライト膜よりなる液体混合物分離膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は液体混合物分離膜に係り、特に、パーベーパレーション法による液体混合物の分離に使用される液体混合物分離膜に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 非多孔質高分子膜を利用した、パーベーパレーション法による液体混合物の分離プロセスの研究の歴史は古く、蒸留では分離が困難な混合物系の分離を主目的に多くの研究がなされてきた。例えば、Binningによってポリビニールアルコール膜を用いた共沸混合物の分離（米国特許第2953502号）が検討され、またスチレン／アクリル酸共重合体膜等を用いた水－ホルムアルデヒド混合液の分離（米国特許第4035291号）が報告されている。しかしながら、これらの高分子膜では透過性及び分離能力が充分でなく、未だ実用化には至っていない。

【0003】 これに対して、近年、省エネルギー的な立場から、パーベーパレーション法は、従来の蒸留法を補うもしくは代替する有望な分離プロセス技術として注目されるようになった。特に、水－エタノールなどの共沸混合物を形成するものの分離には、蒸留法は有効ではなく、パーベーパレーション法が最も望ましい方法と考えられている。そのため、パーベーパレーション法について活発な研究開発が行い、既に実用化された膜も多く提案されるようになった。例えば、特開昭59-109204号公報ではセルロースアセテート膜とポリビニールアルコール膜が、また、特開昭59-55305号公報にはポリエチレンイミン系架橋膜が提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記特開昭59-109204号公報や特開昭59-55305号公報などで提案された膜は、いずれも物性が近似した物質の分離、とりわけメタノール－水の分離性能が低く、DMF（N,N-ジメチルホルムアミド）などのような有機溶剤への耐久性もないため、水－有機物混合物としては、限られた物質（エタノールより多い炭素数、即ち炭素数3以上のアルコール類、ケトン類等）にしか使用できず、実用性に乏しいという欠点がある。

【0005】 本発明は上記従来の分離膜の欠点を解決し、液体混合物を極めて効率的に分離することができ、しかも、透過安定性にも優れたパーベーパレーション用液体混合物分離膜を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の液体混合物分離膜は、多孔質支持体上に析出させたA型ゼオライト膜よりなることを特徴とする。

【0007】 以下に本発明を詳細に説明する。

【0008】 本発明の液体混合物分離膜において、A型ゼオライトを析出させる多孔質支持体としては、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チッ化ケイ素、炭化ケイ素等のセラミックス、アルミニウム、銀、ステンレス等の金属、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン、ポリイミド等の有機高分子よりなる多孔質材料であって、その平均気孔径が0.05～1.0μmで、気孔率が10～60%程度のものを用いることができる。

【0009】 多孔質支持体の平均気孔径が0.05μm未満であると、透過速度が小さく実用的でない。この平均気孔径が1.0μmを超えると選択性が低下する。また、気孔率が10%未満では透過速度が小さく、60%を超えると選択性が低下する上に、支持体としての強度が得られない。

【0010】 多孔質支持体としては、特に、平均気孔径0.1～2μm、気孔率30～50%のアルミナ質多孔質支持体が好ましい。

【0011】 なお、多孔質支持体の形状には特に制限はないが、一般にパーベーパレーション法に用いられる分離膜形状としては、外径1.0mm前後、長さ2.0～10.0cmのパイプであって、その厚さは0.2mm～数mmのもの、或いは、外径3.0～10.0mm程度、長さ2.0～10.0cm及びそれ以上の円柱に内径2～12mm程度の孔が軸方向に多数個形成された蓮根状であることが好ましい。

【0012】 このような多孔質支持体上にA型ゼオライト膜を析出させる方法としては、シリカ源としてのケイ酸ナトリウム、シリカゲルやゾル、シリカ粉末など、アルミナ源としてのアルミニン酸ナトリウム、水酸化アルミニウムなどを出発原料として、水熱合成法や気相法などの合成法で析出させる方法が挙げられる。

【0013】 なお、特に水熱合成法によりA型ゼオライトの成膜を行う場合、その好ましい合成温度条件は60～150℃であり、このような温度にて1～24時間の反応を1～5回程度行うのが好ましい。この場合、反応系には、A型ゼオライトの種結晶を、例えば多孔質支持体内に埋め込むなどの方法により添加するのが好ましい。

【0014】 また、原料の仕込み組成比（モル比。以下組成比はモル比で示す。）は、H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O=2.0～3.0, Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=0.3～2, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=2～6、特に、H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O=6.0, Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=1, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=2となるように調整するのが好ましい。

【0015】 このようにして、A型ゼオライト膜を多孔質支持体の両面に、A型ゼオライト膜の膜厚が1.0～5.0μmであり、支持体を含む分離膜の全膜厚が0.5～2mm程度となるように析出させることにより、本発明

の液体混合物分離膜を得ることができる。

【0016】このような本発明の液体混合物分離膜は、ペーパーパレーション法による液体混合物の分離に極めて有効に使用することができる。

【0017】本発明の液体混合物分離膜の分離対象とする液体混合物としては、水、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、四塩化炭素、トリクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素のごとき有機液体を挙げることができ、本発明において分離の対象とする液体混合物とは上記液状化合物を2種類もしくはそれ以上含む混合物である。

【0018】本発明の液体混合物分離膜が特に優れた分離選択性を示す液体混合物の例としては、水ー有機液体混合物、特に水ーメタノール、水ーエタノール等の水ーアルコール系炭化水素混合物を挙げることができる。

【0019】

【作用】ゼオライトは分子ふるい能を有することから、液体混合物分離膜としての可能性が期待されるが、本発明により多孔質支持体上にA型ゼオライトを成膜することにより、実用的な強度、化学的安定性、取り扱い性を備えた分離膜が実現された。

【0020】本発明の液体混合物分離膜は、ゼオライトの分子ふるい能により著しく高い水選択性を示す。このため、従来の分離膜では分離が困難であった水ーエタノール混合液等も、効率的に分離することができ、透過安定性にも優れた液体混合物分離膜が提供される。

【0021】なお、ゼオライトにはA型、X型、Y型などがあるが、本発明においてA型ゼオライトを採用する理由は、以下の実施例に示すように、高い分子ふるい能を有し、優れた分離選択性を示す上に、低温度の水熱条件で加圧密封容器などの複雑な反応装置を使用せず、合成できるためである。

【0022】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0023】実施例1（合成例1）

ケイ酸ナトリウム水溶液と水酸化ナトリウム／水酸化アルミニウム混合液とを組成比 $H_2O/Na_2O = 60$ 、 $Na_2O/SiO_2 = 1$ 、 $SiO_2/Al_2O_3 = 2$ となるように、円筒状のガラス容器に仕込み、表面に種結晶を仕込んだ管状の多孔質アルミナ支持体（三井研削砥石製マルチポアロン：直径（外径）1cm、長さ20cm、肉厚1mm、孔径1μm、気孔率40%）を浸漬後、100℃で3時間、水熱合成を行った。合成後、水で洗浄し70℃で乾燥した。得られた液体混合物分離膜の全膜厚は約1.05mmであった。

【0024】製膜したゼオライト膜のX線回折図のピークパターンを市販品のゼオライト4Å及びアルミナ支持

体のピークパターンと共に、図1に示す。図1より、このゼオライト膜のピークパターンは、市販品のゼオライト4Åのものと良く一致し、支持体表面にA型ゼオライトが生成していることが確認された。

【0025】また、用いたアルミナ支持体の表面のSEM写真を図2に、得られたゼオライト膜のSEM写真を図3に示す。

【0026】図2、3より、アルミナ支持体は約1μmの細孔を有するものであるが、本実施例の合成により、このアルミナ支持体上に、約3μm程度の結晶径を有するゼオライト結晶が緻密に析出して多結晶体を形成していることが明らかである。

【0027】実施例2（合成例2）

ケイ酸ナトリウム水溶液とアルミニ酸ナトリウム水溶液とを、組成比 $H_2O/Na_2O = 60$ 、 $Na_2O/SiO_2 = 1$ 、 $SiO_2/Al_2O_3 = 2$ となるように、円筒状のガラス容器に仕込み、実施例1と同様に表面に種結晶を仕込んだ管状の多孔質アルミナ支持体を浸漬後、100℃で12時間水熱合成を行った。得られた液体混合物分離膜の全膜厚は約1.1mmであった。製膜したゼオライト膜のX線回折図のピークパターンは、市販品のゼオライト4Åのものと良く一致し、支持体表面にA型ゼオライトが生成していることがわかった。

【0028】実施例3（合成例3）

ケイ酸ナトリウム水溶液と水酸化ナトリウム／水酸化アルミニウム混合液とを、組成比 $H_2O/Na_2O = 60$ 、 $Na_2O/SiO_2 = 1$ 、 $SiO_2/Al_2O_3 = 2$ となるように、円筒状のガラス容器に仕込み、管状の多孔質アルミナ支持体（実施例1で用いたものと同様。ただし、種結晶なし。）を浸漬後、100℃で3時間水熱合成を行った。この操作を4回繰り返してアルミナ支持体上にゼオライト膜を製膜した。得られた液体混合物分離膜の全膜厚は約1.1mmであった。製膜したゼオライト膜のX線回折図のピークパターンは、市販品のゼオライト4Åのものと良く一致し、支持体表面にA型ゼオライトが生成していることがわかった。

【0029】実施例4（合成例4）

ケイ酸ナトリウム水溶液と水酸化ナトリウム／水酸化アルミニウム混合液とを、組成比 $H_2O/Na_2O = 100$ 、 $Na_2O/SiO_2 = 1$ 、 $SiO_2/Al_2O_3 = 2$ となるように、円筒状のガラス容器に仕込み、管状の多孔質アルミナ支持体（実施例1で用いたものと同様。ただし、種結晶なし。）を浸漬後、100℃で5時間水熱合成を行った。この操作を4回繰り返してアルミナ支持体上にゼオライト膜を製膜した。得られた液体混合物分離膜の全膜厚は約1.05mmであった。製膜したゼオライト膜のX線回折図のピークパターンは、市販品のゼオライト4Åのものと良く一致し、支持体表面にA型ゼオライトが生成していることがわかった。

【0030】実施例5（使用例1）

実施例1(合成例1)で得られた液体混合物分離膜を用いて、パーベーパレーション法により水-エタノール混合液の分離を行った。

【0031】パーベーパレーション測定に用いた装置を図4に示す。図4において、1は液体混合物分離膜、2はセル、3は被分離液であって、ポンプ11Aを備えた配管11よりセル2内に導入され、熱交換器12Aを備える配管12より排出される。4は排出液である。また、分離膜1内の透過側は、真空ポンプ5により配管13、13A、13B、14を経て吸引され0.1 Torrの真空度とされている。透過物は液体窒素により冷却されて冷却トラップ5に集められる。15は窒素ガスの

$$\alpha = \frac{P_{ph}/P_w}{F_{ph}/F_w}$$

なお、 $F_{ph}$ 、 $F_w$ はそれぞれ被分離液中の有機物平均濃度(重量%)と水分濃度(重量%)、 $P_{ph}$ 、 $P_w$ はそれぞれ透過液中の有機物濃度(重量%)と水分濃度(重量%)である。

【0036】処理温度、被分離液中の水分濃度、全透過流束Q及び分離係数αを表1に示す。

【0037】比較のため、GFT(架橋ポリビニルアルコール)膜、PAA(ポリアクリル酸)/ポリイオン膜、キトサン膜、ポリイミド膜、ポリイミドasym.

(PMDA-ODAポリイミド)膜を用いて同様にパーベーパレーション法による分離を行い、結果を表1に示

分離膜	処理温度 [°C]	被分離液 水分濃度 [重量%]	Q [kg/m²·hr]	α [-]	備考
A型ゼオライト膜	75	10	2.15	>10000	本発明例
	75	5	1.10	>10000	
	50	10	0.71	>10000	
GFT膜	80	5	0.01	9500	比較例
PAA/ポリイオン膜	60	5	1.63	3500	
キトサン膜	60	10	0.1	6000	
ポリイミド膜	75	10	0.01	850	
ポリイミドasym.膜	60	10	0.22	280	

#### 【0040】実施例6(使用例2)

表2に示す水-有機物混合液を30~37cm³/minの供給流速で供給し、表2に示す処理温度で、実施例5と同様にして、実施例1で合成した本発明の液体混合物分離膜を用いてパーベーパレーション法による分離を行った。

【0041】排出液の水分濃度、透過液の水分濃度、水の透過流束 $q_w$ 、有機物の透過流束 $q_o$ 及び実施例5と

排出配管である。

【0032】なお、セル2は恒温槽7内に設置されており、表1に示す各処理温度に調節されている。

【0033】用いた液体混合物分離膜1の有効膜面積は47cm²である。また、被分離液の供給流速は12~30cm³/minとした。

【0034】液組成の測定はガスクロマトグラフにより行い、分離膜の透過性能は単位面積、単位時間当たりの全透過束( $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ )Qと分離係数 $\alpha$ により比較した。分離係数 $\alpha$ は以下の式により求めた。

【0035】

【数1】

した。

【0038】表1より、本発明の液体混合物分離膜によれば従来のものに比べて高い水選択透過性を示し、水-エタノール混合液を効率的に分離できることが明らかである。

【0039】

【表1】

同様にして求めた分離係数 $\alpha$ を表2に示す。

【0042】表2より、本発明の液体混合物分離膜は、様々な種類の有機物と水との混合液に対して適用可能であり、高い水選択透過性にて効率的な分離を行えることが明らかである。

【0043】

【表2】

水-有機溶媒混合液	処理温度 ( °C )	水分濃度(重量%)				q_w [kg/m²·hr]	q_o [kg/m²·hr]	$\alpha$ [-]
		被分離液 (平均)	被分離液 (最低)	排出液	透過液			
水-エタノール	75	10.30	9.93	9.56	99.91	2.150	0.002	10000
	75	5.07	4.89	4.72	99.88	1.095	0.001	16000
水-メタノール	50	10.19	10.03	9.88	99.57	0.568	0.002	2100
	50	5.45	5.34	5.23	99.30	0.231	0.002	2500
水-アセトン	50	10.08	10.01	9.95	99.84	0.906	0.001	5600
	50	4.95	4.81	4.67	99.71	0.828	0.002	6800
水-ジオキサン	60	10.00	9.70	9.40	>99.9	>0.872	<0.002	>9300
水-DMF	60	10.50	10.30	10.10	>99.9	>0.951	<0.001	>8700

## 【0044】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の液体混合物分離膜によれば、パーベーパレーション法による液体混合物の分離において、分離効率が高く、透過安定性にも優れ、しかも、化学的安定性、取り扱い性も良好で実用的な液体混合物分離膜が提供される。

【0045】本発明の液体混合物分離膜によれば、従来の分離膜では分離が困難であった水-エタノール混合液等についても安定かつ効率的な分離を行うことが可能とされる。従って、本発明の液体混合物分離膜は、メンブレンリアクターとして化学反応プロセス或いは溶剤の精製プロセスにおいて、省エネルギーでコンパクトなパーベーパレーション膜分離装置の実用化に極めて有効である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で用いた多孔質アルミナ支持体と、成

膜したゼオライト膜と、ゼオライト4 Åの各X線回折図を示すグラフである。

【図2】実施例1で用いたアルミナ支持体の表面の結晶構造を示すSEM写真である。

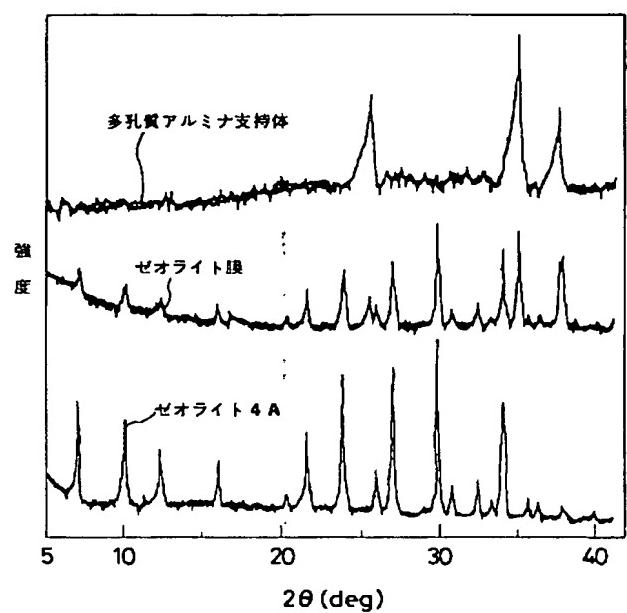
【図3】実施例1で成膜したゼオライト膜の表面の結晶構造を示すSEM写真である。

【図4】実施例5、6で用いた測定装置を示す系統図である。

## 【符号の説明】

- 1 液体混合物分離膜
- 2 セル
- 3 被分離液
- 4 排出液
- 5 真空ポンプ
- 6 A, 6 B 冷却トラップ
- 7 恒温槽

【図1】



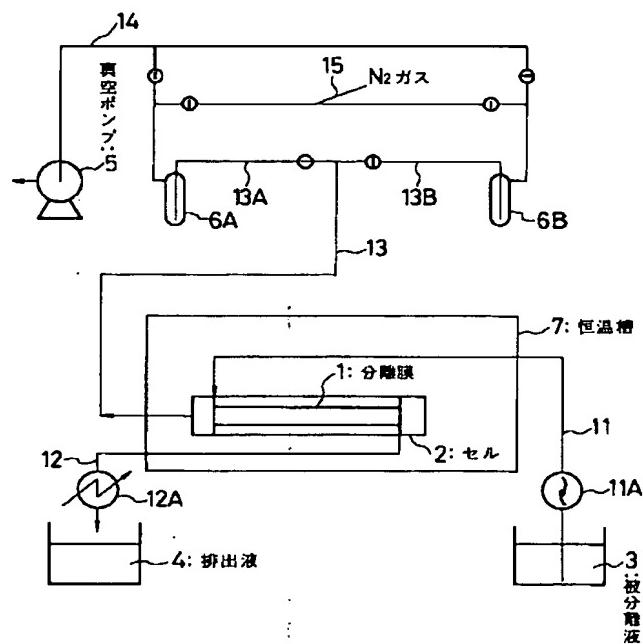
【図2】



【図3】



【図4】



## 【手続補正書】

【提出日】平成6年3月7日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【書類名】明細書

## 【発明の名称】液体混合物分離膜

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】多孔質支持体上に析出させたA型ゼオライト膜よりなる液体混合物分離膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は液体混合物分離膜に係

り、特に、パーべーパレーション法或いはベーパーパーミエーション法による液体混合物の分離に使用される液体混合物分離膜に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】非多孔質高分子膜を利用した、パーべーパレーション法及びベーパーパーミエーション法による液体混合物の分離プロセスの研究の歴史は古く、蒸留では分離が困難な混合物系の分離を主目的に多くの研究がなされてきた。例えば、Binningによってポリビニールアルコール膜を用いた共沸混合物の分離（米国特許第2953502号）が検討され、またスチレン／アクリル酸共重合体膜等を用いた水－ホルムアルデヒド混合液の分離（米国特許第4035291号）が報告されている。しかしながら、これらの高分子膜では透過性及び分離能力が充分でなく、未だ実用化には至っていない。

【0003】これに対して、近年、省エネルギー的な立場から、パーべーパレーション法及びベーパーパーミエーション法は、従来の蒸留法を補うもしくは代替する有望な分離プロセス技術として注目されるようになった。特に、水－エタノールなどの共沸混合物を形成するものの分離には、蒸留法は有効ではなく、パーべーパレーション法或いはベーパーパーミエーション法が望ましい方法と考えられている。そのため、パーべーパレーション法及びベーパーパーミエーション法について活発な研究開発が行われ、既に実用化された膜も多く提案されるようになった。例えば、特開昭59-109204号公報ではセルロースアセテート膜とポリビニールアルコール膜が、また、特開昭59-55305号公報にはポリエチレンイミン系架橋膜が提案されている。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記特開昭59-109204号公報や特開昭59-55305号公報などで提案された膜は、いずれも物性が近似した物質の分離、とりわけメタノール－水の分離性能が低く、DMF（N,N-ジメチルホルムアミド）などのような有機溶剤への耐久性もないため、水－有機物混合物としては、限られた物質（エタノールより多い炭素数、即ち炭素数3以上のアルコール類、ケトン類等）にしか使用できず、実用性に乏しいという欠点がある。

【0005】本発明は上記従来の分離膜の欠点を解決し、液体混合物を極めて効率的に分離することができ、しかも、透過安定性にも優れたパーべーパレーション或いはベーパーパーミエーション用液体混合物分離膜を提供することを目的とする。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の液体混合物分離膜は、多孔質支持体上に析出させたA型ゼオライト膜よりなることを特徴とする。

【0007】以下に本発明を詳細に説明する。

【0008】本発明の液体混合物分離膜において、A型ゼオライトを析出させる多孔質支持体としては、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チッ化ケイ素、炭化ケイ素等のセラミックス、アルミニウム、銀、ステンレス等の金属、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン、ポリイミド等の有機高分子よりなる多孔質材料であって、その平均気孔径が0.05～1.0μmで、気孔率が10～60%程度のものを用いることができる。

【0009】多孔質支持体の平均気孔径が0.05μm未満であると、透過速度が小さく実用的でない。この平均気孔径が1.0μmを超えると選択性が低下する。また、気孔率が10%未満では透過速度が小さく、60%を超えると選択性が低下する上に、支持体としての強度が得られない。

【0010】多孔質支持体としては、特に、平均気孔径0.1～2μm、気孔率30～50%のアルミナ質多孔質支持体が好ましい。

【0011】なお、多孔質支持体の形状には特に制限はないが、一般にパーべーパレーション法或いはベーパーパーミエーション法に用いられる分離膜形状としては、外径10mm前後、長さ20～100cmのパイプであって、その厚さは0.2mm～数mmのもの、或いは、外径30～100mm程度、長さ20～100cm及びそれ以上の円柱に内径2～12mm程度の孔が軸方向に多数個形成された蓮根状であることが好ましい。

【0012】このような多孔質支持体上にA型ゼオライト膜を析出させる方法としては、シリカ源としてのケイ酸ナトリウム、シリカゲルやゾル、シリカ粉末など、アルミナ源としてのアルミン酸ナトリウム、水酸化アルミニウムなどを出発原料として、水熱合成法や気相法などの合成法で析出させる方法が挙げられる。

【0013】なお、特に水熱合成法によりA型ゼオライトの成膜を行う場合、その好ましい合成温度条件は60～150℃であり、このような温度にて1～24時間の反応を1～5回程度行うのが好ましい。この場合、反応系には、A型ゼオライトの種結晶を、例えば多孔質支持体内に埋め込むなどの方法により添加するのが好ましい。

【0014】また、原料の仕込み組成比（モル比。以下組成比はモル比で示す。）は、H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O=2.0～3.0，Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=0.3～2，SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=2～6、特に、H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O=6.0，Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=1，SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=2となるように調整するのが好ましい。

【0015】このようにして、A型ゼオライト膜を多孔質支持体の両面に、A型ゼオライト膜の膜厚が1.0～5.0μmであり、支持体を含む分離膜の全膜厚が0.5～2mm程度となるように析出させることにより、本発明の液体混合物分離膜を得ることができる。

【0016】このような本発明の液体混合物分離膜は、パーベーパレーション法或いはベーバーパーミエーションによる液体混合物の分離に極めて有効に使用することができる。

【0017】本発明の液体混合物分離膜の分離対象とする液体混合物としては、水、メタノール、エタノール、プロパンノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、四塩化炭素、トリクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素のごとき有機液体を挙げることができ、本発明において分離の対象とする液体混合物とは上記液状化合物を2種類もしくはそれ以上含む混合物である。

【0018】本発明の液体混合物分離膜が特に優れた分離選択性を示す液体混合物の例としては、水ー有機液体混合物、特に水ーメタノール、水ーエタノール等の水ーアルコール系炭化水素混合物を挙げることができる。

#### 【0019】

【作用】ゼオライトは分子ふるい能を有することから、液体混合物分離膜としての可能性が期待されるが、本発明により多孔質支持体上にA型ゼオライトを成膜することにより、実用的な強度、化学的安定性、取り扱い性を備えた分離膜が実現された。

【0020】本発明の液体混合物分離膜は、ゼオライトの分子ふるい能により著しく高い水選択性を示す。このため、従来の分離膜では分離が困難であった水ーエタノール混合液等も、効率的に分離することができ、透過安定性にも優れた液体混合物分離膜が提供される。

【0021】なお、ゼオライトにはA型、X型、Y型などがあるが、本発明においてA型ゼオライトを採用する理由は、以下の実施例に示すように、高い分子ふるい能を有し、優れた分離選択性を示す上に、低温度の水熱条件で加圧密封容器などの複雑な反応装置を使用せず、合成できるためである。

#### 【0022】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0023】実施例1（合成例1）

ケイ酸ナトリウム水溶液と水酸化ナトリウム／水酸化アルミニウム混合液とを組成比 $H_2O/Na_2O = 60$ 、 $Na_2O/SiO_2 = 1$ 、 $SiO_2/Al_2O_3 = 2$ となるように、円筒状のガラス容器に仕込み、表面に種結晶を仕込んだ管状の多孔質アルミナ支持体（三井研削砥石製マルチポアロン：直径（外径）1cm、長さ20cm、肉厚1mm、孔径1μm、気孔率40%）を浸漬後、100℃で3時間、水熱合成を行った。合成後、水で洗浄し70℃で乾燥した。得られた液体混合物分離膜の全膜厚は約1.05mmであった。

【0024】製膜したゼオライト膜のX線回折図のピークパターンを市販品のゼオライト4Å及びアルミナ支持

体のピークパターンと共に、図1に示す。図1より、このゼオライト膜のピークパターンは、市販品のゼオライト4Åのものと良く一致し、支持体表面にA型ゼオライトが生成していることが確認された。

【0025】また、用いたアルミナ支持体の表面のSEM写真を図2に、得られたゼオライト膜のSEM写真を図3に示す。

【0026】図2、3より、アルミナ支持体は約1μmの細孔を有するものであるが、本実施例の合成により、このアルミナ支持体上に、約3μm程度の結晶径を有するゼオライト結晶が緻密に析出して多結晶体を形成していることが明らかである。

#### 【0027】実施例2（合成例2）

ケイ酸ナトリウム水溶液とアルミニ酸ナトリウム水溶液とを、組成比 $H_2O/Na_2O = 60$ 、 $Na_2O/SiO_2 = 1$ 、 $SiO_2/Al_2O_3 = 2$ となるように、円筒状のガラス容器に仕込み、実施例1と同様に表面に種結晶を仕込んだ管状の多孔質アルミナ支持体を浸漬後、100℃で12時間水熱合成を行った。得られた液体混合物分離膜の全膜厚は約1.1mmであった。製膜したゼオライト膜のX線回折図のピークパターンは、市販品のゼオライト4Åのものと良く一致し、支持体表面にA型ゼオライトが生成していることがわかった。

#### 【0028】実施例3（合成例3）

ケイ酸ナトリウム水溶液と水酸化ナトリウム／水酸化アルミニウム混合液とを、組成比 $H_2O/Na_2O = 60$ 、 $Na_2O/SiO_2 = 1$ 、 $SiO_2/Al_2O_3 = 2$ となるように、円筒状のガラス容器に仕込み、管状の多孔質アルミナ支持体（実施例1で用いたものと同様。ただし、種結晶なし。）を浸漬後、100℃で3時間水熱合成を行った。この操作を4回繰り返してアルミナ支持体上にゼオライト膜を製膜した。得られた液体混合物分離膜の全膜厚は約1.1mmであった。製膜したゼオライト膜のX線回折図のピークパターンは、市販品のゼオライト4Åのものと良く一致し、支持体表面にA型ゼオライトが生成していることがわかった。

#### 【0029】実施例4（合成例4）

ケイ酸ナトリウム水溶液と水酸化ナトリウム／水酸化アルミニウム混合液とを、組成比 $H_2O/Na_2O = 100$ 、 $Na_2O/SiO_2 = 1$ 、 $SiO_2/Al_2O_3 = 2$ となるように、円筒状のガラス容器に仕込み、管状の多孔質アルミナ支持体（実施例1で用いたものと同様。ただし、種結晶なし。）を浸漬後、100℃で5時間水熱合成を行った。この操作を4回繰り返してアルミナ支持体上にゼオライト膜を製膜した。得られた液体混合物分離膜の全膜厚は約1.05mmであった。製膜したゼオライト膜のX線回折図のピークパターンは、市販品のゼオライト4Åのものと良く一致し、支持体表面にA型ゼオライトが生成していることがわかった。

#### 【0030】実施例5（使用例1）

実施例1(合成例1)で得られた液体混合物分離膜を用いて、パーベーパレーション法及びベーパーパーミエーション法により水ーエタノール混合液の分離を行った。

【0031】パーベーパレーション及びベーパーパーミエーション測定に用いた装置を図4に示す。図4において、1は液体混合物分離膜、2はセル、3は被分離液であって、ポンプ11Aを備えた配管11よりセル2内に導入され、熱交換器12Aを備える配管12より排出される。4は排出液である。また、分離膜1内の透過側は、真空ポンプ5により配管13、13A、13B、14を経て吸引され0.1 Torrの真空度とされている。透過物は液体窒素により冷却されて冷却トラップ5に集められる。15は窒素ガスの排出配管である。

$$\alpha = \frac{P_{ph}/P_w}{F_{ph}/F_w}$$

なお、 $F_{ph}$ 、 $F_w$ はそれぞれ被分離液中の有機物平均濃度(重量%)と水分濃度(重量%)、 $P_{ph}$ 、 $P_w$ はそれぞれ透過液中の有機物濃度(重量%)と水分濃度(重量%)である。

【0036】パーベーパレーション法による処理温度、被分離液中の水分濃度、全透過流束Q及び分離係数αを表1に示す。

【0037】比較のため、GFT(架橋ポリビニルアルコール)膜、PAA(ポリアクリル酸)/ポリイオン膜、キトサン膜、ポリイミド膜、ポリイミドasym. (PMDA-ODAポリイミド)膜を用いて同様にパーベーパレーション法による分離を行い、結果を表1に示

【0032】なお、セル2は恒温槽7内に設置されており、表1に示す各処理温度に調節されている。

【0033】用いた液体混合物分離膜1の有効膜面積は47cm<sup>2</sup>である。また、被分離液の供給流速は1.2~3.0cm<sup>3</sup>/minとした。

【0034】液組成の測定はガスクロマトグラフにより行い、分離膜の透過性能は単位面積、単位時間当たりの全透過束(kg/m<sup>2</sup>·hr)Qと分離係数αにより比較した。分離係数αは以下の式により求めた。

【0035】

【数1】

した。

【0038】表1より、本発明の液体混合物分離膜によれば従来のものに比べて高い水選択透過性を示し、水ーエタノール混合液を効率的に分離できることが明らかである。

【0039】

【表1】

分離膜	処理温度 [°C]	被分離液 水分濃度 [重量%]	Q [kg/m <sup>2</sup> ·hr]	α [-]	備考
A型ゼオライト膜	75	10	2.15	>10000	本発明例
	75	5	1.10	>10000	
	50	10	0.71	>10000	
GFT膜	80	5	0.01	9500	比較例
PAA/ポリイオン膜	60	5	1.63	3500	
キトサン膜	60	10	0.1	6000	
ポリイミド膜	75	10	0.01	850	
ポリイミドasym. 膜	60	10	0.22	280	

【0040】また、ベーパーパーミエーション法による処理温度、被分離液中の水分濃度、全透過流束Q及び分離係数αを表2に示す。

【0041】比較のため、キトサン膜、宇部興産製ポリイミド膜、日立造船製セルロース系膜を用いて同様にベ

ーパーパーミエーション法による分離を行い、結果を表2に示した。

【0042】

【表2】

分離膜	処理温度 [ °C ]	被分離液 水分濃度 [重量%]	Q [kg/m²·hr]	$\alpha$ [-]	備考
A型ゼオライト膜	105	10	7.7	1200	本発明例
キトサン膜	40	10	0.019	124	
ポリイミド膜	110	6	1.5	350	比較例
セルロース系膜	50	10	1.0	750	

【0043】表2より、本発明の液体混合物分離膜によれば従来のものに比べて高い水蒸気選択透過性を示し、水ーエタノール混合物を効率的に分離できることが明らかである。

#### 【0044】実施例6（使用例2）

表2に示す水ー有機物混合液を30～37cm<sup>3</sup>/minの供給流速で供給し、表2に示す処理温度で、実施例5と同様にして、実施例1で合成した本発明の液体混合物分離膜を用いてペーベーパレーション法による分離を行った。

【0045】排出液の水分濃度、透過液の水分濃度、水の透過流束 $q_w$ 、有機物の透過流束 $q_o$ 及び実施例5と同様にして求めた分離係数 $\alpha$ を表2に示す。

【0046】表2より、本発明の液体混合物分離膜は、様々な種類の有機物と水との混合液に対して適用可能であり、高い水選択透過性にて効率的な分離を行えることが明らかである。

#### 【0047】

【表3】

水ー有機溶媒混合液	処理温度 ( °C )	水分濃度 (重量%)				$q_w$ [kg/m²·hr]	$q_o$ [kg/m²·hr]	$\alpha$ [-]
		被分離液 (平均)	被分離液 (最低)	排出液	透過液			
水ーエタノール	75	10.30	9.93	9.56	99.91	2.150	0.002	10000
	75	5.07	4.89	4.72	99.88	1.095	0.001	16000
水ーメタノール	50	10.19	10.03	9.88	99.57	0.568	0.002	2100
	50	5.45	5.34	5.23	99.30	0.231	0.002	2500
水ーアセトン	50	10.08	10.01	9.95	99.84	0.906	0.001	5600
	50	4.95	4.81	4.67	99.71	0.828	0.002	6800
水ージオキサン	60	10.00	9.70	9.40	>99.9	>0.872	<0.002	>9300
水ーDMF	60	10.50	10.30	10.10	>99.9	>0.951	<0.001	>8700

#### 【0048】実施例7

表4に示す水ー有機物混合液を30～37cm<sup>3</sup>/minの供給流速で供給し、表4に示す処理温度で、実施例6と同様にして、実施例1で合成した本発明の液体混合物分離膜を用いてベーパーパーミエーション法による分離を行った。

【0049】排出蒸気の水分濃度、透過蒸気の水分濃度、水蒸気の透過流束 $q_w$ 、有機物蒸気の透過流束 $q_o$ および実施例5と同様にして求めた分離係数 $\alpha$ を表4に

示す。

【0050】表4より、本発明の液体混合物分離膜は、様々な種類の有機物蒸気と水蒸気との混合蒸気に対しても適用可能であり、高い水蒸気選択透過性にて効率的な分離を行えることが明らかである。

#### 【0051】

【表4】

水-有機溶媒混合液	処理温度 ( °C )	水分濃度(重量%)				q_w [kg/m²·hr]	q_o [kg/m²·hr]	$\alpha$ [-]
		被分離液 (平均)	被分離液 (最低)	排出液	透過液			
水-エタノール	105	11.2	10.7	10.3	99.91	7.646	0.007	9200
水-メタノール	105	11.0	10.4	9.8	99.65	4.142	0.015	2500
水-ジオキサン	105	10.6	10.1	9.7	>99.9	>7.791	<0.008	>8900

## 【0052】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の液体混合物分離膜によれば、パーベーパレーション法及びベーパーパーミエーション法による液体混合物の分離において、分離効率が高く、透過安定性にも優れ、しかも、化学的安定性、取り扱い性も良好で実用的な液体混合物分離膜が提供される。

【0053】本発明の液体混合物分離膜によれば、従来の分離膜では分離が困難であった水-エタノール混合液等についても安定かつ効率的な分離を行うことが可能となる。従って、本発明の液体混合物分離膜は、メンブレンリアクターとして化学反応プロセス或いは溶剤の精製プロセスにおいて、省エネルギーでコンパクトなベーパレーション膜分離装置及びベーパーパーミエーション膜分離装置の実用化に極めて有効である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で用いた多孔質アルミナ支持体と、成

膜したゼオライト膜と、ゼオライト4 Åの各X線回折図を示すグラフである。

【図2】実施例1で用いたアルミナ支持体の表面の結晶構造を示すSEM写真である。

【図3】実施例1で成膜したゼオライト膜の表面の結晶構造を示すSEM写真である。

【図4】実施例5、6で用いた測定装置を示す系統図である。

## 【符号の説明】

- 1 液体混合物分離膜
- 2 セル
- 3 被分離液
- 4 排出液
- 5 真空ポンプ
- 6 A, 6 B 冷却トラップ
- 7 恒温槽